

POONM-086US

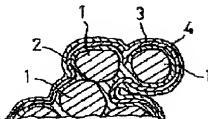
EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Patent number: JP8164338
Publication date: 1996-06-25
Inventor: KAMIOKA TOSHITSUGU; ICHIKAWA TOMOJI;
KUROKAWA TAKAHIRO
Applicant: MAZDA MOTOR
Classification:
- international: B01J29/068; B01D53/34; B01D53/72; B01D53/86;
B01D53/94; B01J29/12
- european:
Application number: JP19940307831 19941212
Priority number(s): JP19940307831 19941212

Abstract of JP8164338

PURPOSE: To provide a catalyst for preventing discharge of unpurified HC at a cold time of an internal combustion engine and enabling to efficiently decompose HC and NOx in the exhaust gas at the later time.

CONSTITUTION: A first layer 2 in which Pd is a catalyst metal, a rare earth oxides layer 3 and a second catalyst layer 4 in which Pt, Rh are catalyst metals are successively formed on surfaces of each HC adsorbent particle 1 consisting of inorganic crystalline molecular sheaves on a carrier 1.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-164338

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/068	Z A B A			
B 0 1 D 53/34	Z A B			
53/72				
		B 0 1 D 53/ 34	Z A B	
			1 2 0 D	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

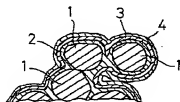
(21) 出願番号	特願平6-307831	(71) 出願人	000003137 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地3番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月12日	(72) 発明者	上岡 敏嗣 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
		(72) 発明者	市川 智士 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
		(72) 発明者	黒川 貴弘 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 前田 弘 (外2名)

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 内燃機関の冷間時における未浄化H Cの排出を防止するとともに、その後の排気ガス中のH C及びN O xを効率良く分解することができる触媒を提供する。

【構成】 担体1の上の無機結晶性モレキュラーシーブよりなる各H C吸着剤粒子1の表面に、P dを触媒金属とする第1触媒層2、希土類酸化物層3及びP t, R hを触媒金属とする第2触媒層4が順に形成されている。



いるから、当該脱離HCはPdに接触し易く、このため、Pdが当該HCを酸化分解する触媒機能を効率良く発揮する。また、第2触媒層においても、上記脱離するHCがPt又はRhによって分解されるが、このPt又はRhは排気ガス中のNOxの浄化に有効な触媒金属であり、上記脱離・分解するHCを還元剤としてNOxを還元分解する触媒機能を発揮する。また、内燃機関から新たに排出されるHCやCOも第1触媒層及び第2触媒層の触媒金属によって酸化分解され、このような酸化反応に伴ってNOxの還元分解反応が進行する。

【0010】一方、上記第1触媒層と第2触媒層との間に介在する希土類酸化物は、上記Pt又はRhとPdとが干渉し合うことを妨げるバリアの機能を果たし、これらの触媒金属間の相互作用による触媒機能の低下が防止される。一方、このようなバリアが排気ガス中のHCの拡散をも妨げるものであるならば、第1触媒層がHCの吸着・分解に有効に利用されることがなるが、当該発明のバリアは希土類酸化物であり、この希土類酸化物はHCの拡散を若干妨げるとしてもその程度は低く、第1触媒層のHC吸着剤による排気ガス中のHCの吸着の支障にはならない。かえて、この希土類酸化物はO₂ストレージ効果を有するから、第1触媒層及び第2触媒層におけるHCの酸化に有効に寄与することになる。

【0011】しかして、当該発明の場合は、HC吸着剤粒子の各々の表面上に上記第1触媒層、希土類酸化物層及び第2触媒層が形成されているから、個々のHC吸着剤粒子の上でHCの酸化分解とNOxの還元分解を生じ各々の浄化率が高くなる。

【0012】ここに、上記担体としては、モノリス担体であっても、ペレット状の担体であってもよい。また、上記HC吸着剤としての無機結晶性モレキュラーシーブとしては、結晶の骨格（結晶格子）を形成する金属としてAlを用いたアルミノシリケート（Yゼオライト、モルデナイト、ZSM5、ベータゼオライトなど各種のゼオライト）、Alに代えて或いはAlと共にGa、Ce、Mn、Tbなど他の金属を用いた他の結晶質多孔の金属含有シリケート、さらには、ほとんどシリカだけからなるものや、Siを含まないものなど種々のものを用いることができる。

【0013】<請求項2に係る発明>この発明は、上記請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記希土類酸化物がCeO₂であることと特徴とする内燃機関の排気ガス浄化用触媒である。

【0014】この発明において、希土類酸化物としてCeO₂を用いるのは、該CeO₂のO₂ストレージ効果が高く、HCの酸化分解に有利になるためである。

【0015】<請求項3に係る発明>この発明は、上記請求項3に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記担体がモノリス担体であって、該担体1リットル当たりの上記CeO₂の量が15～100g

であることを特徴とする内燃機関の排気ガス浄化用触媒である。

【0016】当該発明において、モノリス担体を用いるのは排気ガスと触媒層との接触に有利になるからであり、また、触媒の小型・軽量化が図れ、背圧の上昇も少ないからである。また、担体1リットル当たりのCeO₂量を15以上とするのは第1触媒層のPdと第2触媒層のPt又はRhとを遮断する効果を確保するためであり、CeO₂量を100g以下とするのは、これよりもその量が多くなると第2触媒層から第1触媒層へのHCの拡散に不利になるためである。

【0017】<請求項4に係る発明>この発明は、上記請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記HC吸着剤が結晶性アルミノシリケートであることを特徴とする内燃機関の排気ガス浄化用触媒である。

【0018】当該発明において、HC吸着剤として上記アルミノシリケートを用いるのは、これが耐熱性を有し、且つそのHC吸着能が高いためである。

【0019】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、各HC吸着剤粒子の上にPdを触媒金属とする第1触媒層と、Pt又はRhを触媒金属とする第2触媒層と、希土類酸化物層とを形成し、且つ第1触媒層と第2触媒層との間に希土類酸化物層を介在させたから、第2触媒層から第1触媒層へのHCの拡散を許容しながら、Pt又はRhとPdとが干渉し合うことを避けてPdの触媒機能を充分に発揮させることができ、冷間時における未浄化HCの排出を防止しながら、該HC及びNOxを効率良く浄化することができる。しかも各HC吸着剤粒子の上でHC及びNOxの分解浄化が行なわれるから、高いHC浄化率及び高いNOx浄化率が得られる。

【0020】請求項2に係る発明によれば、上記希土類酸化物としてCeO₂を用いたから該CeO₂の高いO₂ストレージ効果をHCの酸化分解に利用することができ、HC浄化率及びNOx浄化率の向上に有利になる。

【0021】請求項3に係る発明によれば、上記CeO₂の量をモノリス担体1リットル当たり15～100gとしたから、第2触媒層から第1触媒層へHCを拡散させながら、第1触媒層のPdと第2触媒層のPt又はRhとの接触を避ける上で有利になる。

【0022】請求項4に係る発明によれば、上記HC吸着剤として結晶性アルミノシリケートを用いたから、触媒のHC吸着能が高まり、HC浄化率及びNOx浄化率の向上に有利になる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基いて説明する。

【0024】<実施例1>
一触媒の調整—

H₂O吸着剤としてプロトン型のYゼオライト（ケイパン比80）粉末をコーゼライト製のハニカム状のモノリス担体（400セル/inch²）にウォッシュコートした。このウォッシュコートは、上記Yゼオライトとバインダーとしての水和アルミナとを100：20の重量比で合わせ適量の純水を加えて攪拌混合することによりスラリーを製し、該スラリーに上記担体を浸漬し引き上げて余分なスラリーを吹き飛ばし乾燥するという工程を繰り返すことによって所定量のYゼオライトを上記担体に担持させた後に、500℃×2時間の焼成を行なう、というものである。

【0025】次に、上記ウォッシュコート層にPdを含浸法によって担持させることによって第1触媒層を形成した。この含浸担持は、所定濃度の硝酸バジウム水溶液を上記ウォッシュコート層に含浸させ乾燥及び焼成（500℃×2時間）を行なう、というものである。

【0026】次に、硝酸セリウムを純水に溶解して硝酸セリウム水溶液を調製し、該硝酸セリウム水溶液を上記ウォッシュコート層に含浸させ、乾燥・焼成を行なうことによって上記第1触媒層の上に希土類酸化物層としてのCeO₂層を形成した。

【0027】次に硝酸白金-Pソルト溶液（ジニトロジアミン白金（II）硝酸酸性水溶液）と硝酸ロジウム水溶液とを混合し、該混合水溶液を上記ウォッシュコート層に含浸させることによって、Pt及びRhを触媒金属とする第2触媒層を上記CeO₂層の上に形成した。

【0028】従って、本例の触媒構造は図1に示すように、担体の上の各H₂C吸着剤粒子1の表面に第1触媒層2、CeO₂層3及び第2触媒層4が下から順に積層形成されたものになっている。

【0029】触媒の評価一

【NO_x浄化性能】上記触媒の調製法によって、担体1リットル当たりの第1触媒層のH₂C吸着剤担持量を130g、Pd担持量を7g、CeO₂担持量を36gとし、第2触媒層のPt及びRhを含ませた担持量を互いに異なるものとした数種類の触媒を調製した。PtとRhとの重量比率はいずれも5：1とした。そして、これらの触媒に加熱処理を施した後に各触媒を模擬排気ガス流通装置に組み込み、各触媒の入口ガス温度が400℃の時のNO_x浄化率（NO_x C400）を調べた。測定条件は次の通りである。

【0030】加熱処理：900℃×50時間（大気中）
模擬排気ガス：成分 N₂, CO₂, CO, C₃H₆, O₂, H₂, NO, 但し A/F=15.0であり、H₂Oを10%添加している。

空間速度：SV=60000h⁻¹

模擬排気ガスの昇温速度：30度/分（室温から500℃まで昇温）

【0031】模擬排気ガスのA/F値を理論空燃比よりもリーン側に設定したのは、触媒によるNO_xの浄化を

難しいものとして、各触媒に性能差が出やすいようにするためである。

【0032】結果は図2に比較例1のものと併せて示されている。比較例1は実施例と同じ担体にH₂C吸着剤のウォッシュコートを行なった後に、CeO₂→Pd→Pt, Rhの順で含浸担持を行なったものであり、含浸の順序は異なるが、ウォッシュコート法及び含浸法、並びに材料は実施例と同じである。また、比較例1のH₂C吸着剤担持量は130g/L、Pd担持量は7g/L、CeO₂担持量を36g/L、Pt及びRhを含ませた担持量は1.6g/Lである。

【0033】同図によれば、実施例では高いNO_x浄化率が得られることがわかる。これはCeO₂層が第1触媒層（Pd）と第2触媒層（Pt, Rh）との間にあって、PdとPt及びRhとの干渉を防いでいるためである。そして、実施例をみるとNO_x浄化率はPt及びRhの担持量に支配されていることがわかる。また、Pt及びRhの担持量の合計を0.8g/L以上にすれば、高いNO_x浄化率が得られることがわかる。また、Pt及びRhの担持量の合計が1gを超えてもNO_x浄化率の向上はあまり見られないことから、該合計量を1.0g/L以上にすればよいことがわかる。

【0034】【HCライトオフ性能】上記触媒の調製法によって、担体1リットル当たりの第1触媒層のH₂C吸着剤担持量を130g、Pd担持量を7g、第2触媒層のPt及びRhを含ませた担持量を1.6g/Lとし、CeO₂担持量を互いに異なるものとした数種類の触媒を調製した。そして、これらの触媒に先の場合と同じ加熱処理を施した後に各触媒を模擬排気ガス流通装置に組み込み、HCのライトオフ温度、すなわちHC浄化率が50%になるときの排気ガス温度（HC T50）を調べた。測定条件は模擬排気ガスの空燃比を除いて上記NO_x浄化性能の評価の場合と同じである。模擬排気ガスの空燃比に関しては、A/F=14.7を中心として±0.9の幅で変動させた。この変動の周波数は1Hzとした。

【0035】結果は図3に上記比較例1のものと併せて示されている。同図によれば、実施例は比較例1よりもライトオフ温度が低く、HC浄化性能が高いことがわかる。そして、実施例をみるとCeO₂担持量が15g/LのときのHCのライトオフ温度が最も低く、これよりも担持量が少なくなる場合も多くなる場合もライトオフ温度が高くなっている。CeO₂担持量が少ない場合にHCライトオフ温度が高くなっているのは、第1触媒層のPdと第2触媒層のPt及びRhとが互いに干渉し、それらの触媒機能が充分に発揮されなくなるためと考えられ、CeO₂担持量が多くなった場合にHCライトオフ温度が高くなっているのは、第1触媒層へのHCの拡散移動がCeO₂によって妨げられるためと考えられる。また、同図から、CeO₂担持量を15～100

g/Lにすれば高いHC浄化率が得られることがわかる。

【0036】Pd担持量とHCライトオフ性能等についてコーゼライト製のハニカム状モノリス担体にプロトン型のYゼオライト(ケイバニ比80)粉末がウォッシュコート法によって担持量が130g/Lとなるように担持され、このコート層にPdを含浸法によって種々の担持量で担持されてなる複数種の触媒を調製した。そして、これらの触媒を用いてPd担持量の変化に対するHCライトオフ温度の変化を調べた。上記ウォッシュコート法及び含浸法は先の触媒を調製するときの方法と同じであり、また、HCライトオフ性能の測定条件及び方法も先と同じである。

【0037】結果は図4に示されている。図面によれば、Pd担持量を多くすればHCライトオフ温度が低下するが、ある量以上になるとHCライトオフ温度の低下はそれほど進まなくなっている。このようなPd担持量とHCライトオフ性能との関係は希土類酸化化物層及び第2触媒層を設けた場合も同じであり、従って、HCライトオフ性能の向上のためにPd担持量を6g/L以上にすることが適当である言うことができる。

【0038】<実施例2>

—実施例2の触媒の調製—

HC吸着剤として超安定化Y型ゼオライト(ケイバニ比30)粉末500g、水和アルミナ粉末(バインダ)150g及び水1.5Lを合わせて攪拌混合することによってスラリーを作製した。このスラリーを用いて実施例1と同様の担体にウォッシュコートを行なうことによって、該担体に所定量のHC吸着剤を担持させた。

【0039】次に、Pd濃度4.4wt%の硝酸パラジウム水溶液200gを調製し、これを上記担体のHC吸着剤コート層に全て含浸させ、乾燥させた後、焼成(500℃×2時間)を行なうことによって、各HC吸着剤粒子の表面に第1触媒層を形成した。

【0040】次に、硝酸セリウムを純水に溶解することによってCe濃度6.0wt%の硝酸セリウム水溶液640gを調製し、これを上記HC吸着剤層に全て含浸させ、乾燥させた後、同様の焼成を行なうことによって、各HC吸着剤粒子の第1触媒層の上にCeO₂層を形成した。

【0041】次に、硝酸白金—Pソルト溶液と硝酸ロジウム水溶液とを混合することによって、Pt濃度0.87wt%、Rh濃度0.17wt%の混合水溶液200gを調製し、これを上記HC吸着剤層に全て含浸させ、乾燥させた後、同様の焼成を行なうことによって、各HC吸着剤粒子のCeO₂層の上にPt及びRhを触媒金属とする第2触媒層を形成した。

【0042】得られた触媒は、上記担体が1.3L、H

C吸着剤の担持量が150g/L、Pd担持量が7g/L、CeO₂担持量が36g/L、Pt及びRhを合わせた担持量が1.6g/L(但し、Pt:Rh=5:1)であった。

【0043】—比較例2の触媒の調製—

実施例2と同様に、担体にHC吸着剤コート層を形成し、これにPdを含浸法によって担持させた。そして、硝酸白金—Pソルト溶液と硝酸ロジウム水溶液とを混合してなるPt濃度3.7wt%、Rh濃度0.74wt%の混合水溶液100gにCeO₂粉末100gを投入し、ホットプレート上で加熱しつつ混合攪拌を行なうことによって水分を蒸発させ、焼成(500℃×2時間)した。このPt及びRhが担持されたCeO₂粉末100gと水和アルミナ15gと純水300mLとを攪拌混合することによってスラリーを得た。このスラリーを用いて上記担体のHC吸着剤コート層の上にウォッシュコートを行なった。

【0044】従って、得られた比較例2の触媒は、担体の上に上下2つの層が形成されていて、下層がPdを担持したHC吸着剤層、上層がPt及びRhを担持したCeO₂層になっている。また、担体は1.3L、HC吸着剤担持量は150g/L、Pd担持量は7g/L、Pt及びRhを担持したCeO₂の担持量が36g/L(但し、Pt:Rh=5:1)である。

【0045】—比較例3の触媒の調製—

実施例2と同様に、担体にHC吸着剤コート層を形成し、該コート層に硝酸セリウム水溶液を用いて同様の含浸法によってCeO₂を同量担持させ、さらに、硝酸パラジウム水溶液を用いて同様の含浸法によってPdを同量担持させた。従って、得られた比較例3の触媒はPt及びRhがない点が実施例2の触媒と相違することになる。

【0046】—比較例4の触媒の調製—

実施例2と同様に、担体にHC吸着剤コート層を形成し、該コート層に硝酸セリウム水溶液を用いて同様の含浸法によってCeO₂を同量担持させ、さらに、硝酸白金—Pソルト溶液と硝酸ロジウム水溶液との混合水溶液を用いて同様の含浸法によってPt及びRhを同量担持させた。従って、得られた比較例4の触媒はPdがない点が実施例2の触媒と相違することになる。

【0047】—触媒の評価—

上記各触媒について、それぞれV型6気筒の3000ccのエンジンを搭載した自動車排気系に組み込み、走行モードLA-4にて排気ガス浄化性能を評価した。結果は表1に示す通りである。

【0048】

【表1】

	Y1モード		LA-4トータル	
	HC浄化率	NOx浄化率	HC浄化率	NOx浄化率
実施例2	88.5%	82.1%	94.2%	80.1%
比較例2	87.2%	84.0%	93.6%	81.8%
比較例3	89.6%	79.5%	94.4%	71.4%
比較例4	84.2%	85.6%	92.8%	83.4%

【0049】同表によれば実施例2ではHC浄化率及びNOx浄化率が共に高い。実施例2と比較例2とを比べた場合、HC浄化率は実施例2の方が高く、NOx浄化率は比較例2の方が高いのは、実施例2では各HC吸着剤粒子の第1触媒層(Pd)上にCeO₂層が形成されているのに対し、比較例2では層厚なCeO₂層がHC吸着剤層全体を覆うように形成されているためである。比較例3ではPt及びRhがないためにNOx浄化率が低くなっており、比較例4ではPdがないためにHC浄化率が低くなっている。

【0050】＜実施例3＞

—実施例及び比較例の各触媒の調製—

実施例2と同様の方法によつて同様の構造の実施例3の触媒を調製した。この実施例3の触媒は、HC吸着剤としてケイパン比が8.0のH型超安定化Y型ゼオライトを用い、CeO₂の担持量が35g/Lである点を実施例2の触媒と相違する。また、以下の比較例5～9の各触媒を調製した。

【0051】比較例5は、先の比較例2と同じ構造の触媒であるが、HC吸着剤の種類、CeO₂の担持量など他の条件を実施例3と同じにした。

【0052】比較例6の触媒は、担体の上にHC吸着剤層、Pdを担持したCeO₂層、並びにPt及びRhを担持したCeO₂層が下から順に形成されたものであり、HC吸着剤の種類、CeO₂の担持量など他の条件を実施例3と同じにした。

【0053】比較例7の触媒は、担体の上にHC吸着剤層を形成し、該HC吸着剤層にPt及びRhを含浸法によつて担持させ、その上にPdを担持したCeO₂層を形成し、該CeO₂層にPt及びRhを含浸法によつて担持させたものであり、HC吸着剤の種類、CeO₂の担持量など他の条件を実施例3と同じにした。

【0054】比較例8の触媒は、担体の上にHC吸着剤層を形成し、これにCeO₂→Pd→Pt及びRhの順でこれらを含浸担持させたものであり、HC吸着剤の種類、CeO₂の担持量など他の条件を実施例3と同じにした。

【0055】比較例9の触媒は、担体の上にHC吸着剤層を形成し、Pd、Pt及びRhを担持したCeO₂層を上記HC吸着剤層の上にウォッシュコートによつて形成したものであり、HC吸着剤の種類、CeO₂の担持量など他の条件を実施例3と同じにした。

【0056】—触媒の評価—

上記各触媒に加熱処理を施した後に各触媒を模擬排気ガス流通装置に組み込み、各触媒の入口ガス温度が400℃の時のNOx浄化率(NOx C400)と、HCのライトオフ温度(HC T50)を調べた。この場合の加熱処理の条件並びに測定の方法及び方法は実施例1のそれと同じであり、結果は表2に示されている。

【0057】

【表2】

	実施例	比較例				
	3	5	6	7	8	9
NOx C400(%)	18	19	21	17	7	5
HC T50 (°C)	268	277	296	298	292	265

【0058】同表によれば、実施例3はHCの浄化性能及びNOxの浄化性能が共に高い。ここに、比較例5、6は層厚なCeO₂層がHC吸着剤層全体を覆っているためにHC T50が高くなり、比較例7、8はPdとHC吸着剤とが離れているためにHC T50が高くなり、比較例8、9はPdとPt、Rhとが接近しているためにNOx C400が低くなっているものと認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の触媒構造を示す断面図

【図2】触媒入口ガス温度が400℃のときのNOx浄化率とPt・Rh担持量との関係を示すグラフ図

【図3】CeO₂担持量とHC浄化におけるライトオフ温度との関係を示すグラフ図

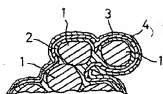
【図4】Pd含浸担持量とHC浄化におけるライトオフ温度との関係を示すグラフ図

【符号の説明】

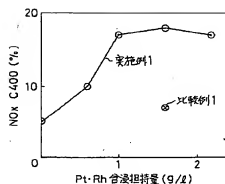
- 1 HC吸着剤粒子
- 2 第1触媒層
- 3 CeO₂層(希土類酸化物層)

4 第2触媒層

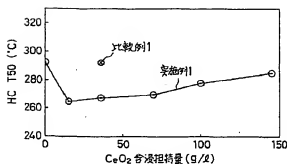
【図1】



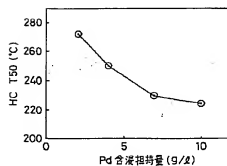
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 01 D 53/86

53/94

B 01 J 29/12

識別記号

Z A B

庁内整理番号

Z A B A

F I

技術表示箇所

B 01 D 53/36

Z A B

1 0 2 B

1 0 4 A